

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-038147

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl. C09K 11/08
C09K 11/59
C09K 11/64
H01J 11/02

(21)Application number : 2000-225830

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 26.07.2000

(72)Inventor : YOKOZAWA NOBUYUKI
YOSHIMURA FUTOSHI

(54) GREEN PHOSPHOR AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a green phosphor improved in initial luminescence and a luminescence-maintaining ratio when a device made therefrom is lit, while keeping luminescent chromaticity inherent in a manganese-activated zinc silicate phosphor which is used for a light-emitting device, such as a PDP(plasma display panel) and a rare-gas discharge lamp, and emits green light.

SOLUTION: This green fluorescent material is composed of a mixture of a first green phosphor and a second green phosphor, wherein the first green phosphor comprises a manganese-activated aluminate salt phosphor and the second green phosphor comprises a manganese-activated zinc silicate fluorescent material. The second green phosphor comprises a finely-divided phosphor having, for example, an average primary particle size of $<1\ \mu\text{m}$. The second green phosphor thus prepared is adhered to surfaces of particles of the first green phosphor (coarse-grained phosphor). Further, surfaces of phosphor particles comprising the first green phosphor are coated with a phosphor coating film comprising the second green phosphor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-38147
(P2002-38147A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	J 4 H 0 0 1
11/59	C P R	11/59	C P R 5 C 0 4 0
11/64	C P M	11/64	C P M
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02	B
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願2000-225830(P2000-225830)

(22)出願日 平成12年7月26日(2000.7.26)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72)発明者 横沢 信幸

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 吉村 太志

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 緑色蛍光体およびそれを用いた発光装置

(57)【要約】

【課題】 PDPや希ガス放電ランプなどの発光装置に
用いられる緑色発光のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体が有
する発光色度を維持しつつ、初期輝度やデバイス点灯時
の輝度維持率を向上させる。

【解決手段】 緑色蛍光体は、マンガン付活アルミン酸
塩蛍光体からなる第1の緑色蛍光体と、マンガン付活珪
酸亜鉛蛍光体からなる第2の緑色蛍光体との混合物を具
備する。第2の緑色蛍光体は、例えば平均一次粒子径が
1μm未満の微粒子蛍光体からなる。このような第2の緑
色蛍光体を、第1の緑色蛍光体(粗粒子蛍光体)の粒子
表面に付着させる。さらに、第1の緑色蛍光体からなる
蛍光体粒子の表面を、第2の緑色蛍光体からなる蛍光体
被膜でコーティングする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マンガン付活アルミン酸塩蛍光体からなる第1の緑色蛍光体と、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体からなる第2の緑色蛍光体との混合物を具備することを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項2】 請求項1記載の緑色蛍光体において、前記第1の緑色蛍光体と前記第2の緑色蛍光体との混合比率が質量比で95:5~5:95の範囲であることを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の緑色蛍光体において、前記第1の緑色蛍光体は平均一次粒子径が2~4 μ mの範囲の粗粒子蛍光体を有すると共に、前記第2の緑色蛍光体は平均一次粒子径が1 μ m未満の微粒子蛍光体を有し、かつ前記第2の緑色蛍光体を構成する微粒子蛍光体は前記第1の緑色蛍光体を構成する粗粒子蛍光体の表面に付着していることを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項4】 第1の緑色蛍光体からなる蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子の表面にコーティングされ、前記蛍光体粒子とは異種の第2の緑色蛍光体からなる蛍光体被膜とを具備することを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項5】 請求項4記載の緑色蛍光体において、前記蛍光体被膜は平均一次粒子径が1 μ m未満のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体微粒子により構成されていることを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項6】 請求項4記載の緑色蛍光体において、前記第1の緑色蛍光体はマンガン付活アルミン酸塩蛍光体からなり、かつ前記第2の緑色蛍光体はマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体からなることを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項7】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の緑色蛍光体において、真空紫外線励起用の蛍光体として用いられることを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項8】 請求項7記載の緑色蛍光体において、プラズマディスプレイパネル用の真空紫外線励起蛍光体として用いられることを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項9】 請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の緑色蛍光体を含む発光層を具備することを特徴とする発光装置。

【請求項10】 請求項9記載の発光装置において、前記緑色蛍光体に加えて、真空紫外線励起の青色蛍光体および赤色蛍光体を含む前記発光層と、前記発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備し、プラズマディスプレイパネルの表示部を構成することを特徴とする発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、真空紫外線励起用の蛍光体として好適な緑色蛍光体とそれを用いた発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、希ガス放電により放射される短波長の真空紫外線を、蛍光体の励起源とする発光装置が開発されている。このような発光装置では、真空紫外線を励起源として発光する蛍光体、すなわち真空紫外線励起蛍光体を用いられる。真空紫外線励起の発光装置を利用した表示装置としては、プラズマディスプレイパネル（PDP）がよく知られている。

【0003】 PDPはマルチメディア時代の到来に伴って、デジタルネットワークのコア機器となるディスプレイに求められている、大画面でかつ薄型でデジタル表示が可能であるというような特性を備えている。すなわち、PDPは様々な情報を緻密で高精細に映し出すことができ、かつ大画面化および薄型化が可能なデジタルディスプレイデバイスとして注目されている。

【0004】 真空紫外線で蛍光体を励起して発光を得る装置としては、PDPのような表示装置のみならず、キセノン（Xe）などの希ガスによる放電発光を利用した希ガス放電ランプも知られている。Xe放電ランプなどの希ガス放電ランプは、従来の水銀（Hg）放電ランプに代えて、車載用液晶ディスプレイのバックライトをはじめとする、安全性などが求められる用途に使用されるようになってきている。希ガス放電ランプは有害な水銀を使用しないことから、環境安全性に優れた放電ランプとしても注目されている。

【0005】 上述したような真空紫外線励起タイプの発光装置に共通することは、蛍光体の励起源として、従来の電子線や水銀からの紫外線（波長:254nm）に代えて、希ガス放電により放射される波長147nm、172nmなどの真空紫外線を用いていることにある。このような真空紫外線領域で蛍光体を発光させる研究は少ないことから、真空紫外線励起タイプの発光装置では、従来から既知の蛍光体の中から真空紫外線による発光特性に比較的優れたものを経験的に選択して使用している。

【0006】 例えば、PDPでフルカラー表示を実現するためには、赤色、緑色、青色の各色に発光する蛍光体が必要となる。そこで、従来のフルカラーPDPでは、赤色蛍光体として（Y，Gd）BO₃:Eu蛍光体、緑色蛍光体としてZn₂SiO₄:Mn蛍光体、青色蛍光体としてBaMgAl₁₀O₁₇:Eu蛍光体などが使用されている。また、希ガス放電ランプでは上記した各色発光の蛍光体を混合したものが一般に使用されている。真空紫外線励起用の緑色蛍光体としては、（Ba，Sr）Al₁₂O₁₉:Mnや（Ba，Sr）MgAl₁₀O₁₇:Mnなどのマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体なども知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上述した真空紫外線励起用の緑色蛍光体のうち、（Ba，Sr）MgAl₁₀O₁₇:Mnなどのマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩

蛍光体は、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ のようなマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体に比べて発光色度に優れている反面、輝度（初期輝度）がマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体に比べて劣ると共に、デバイス点灯中の輝度劣化も大きいことから、その使用が制限されているのが現状である。

【0008】上記したようなマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体が有する欠点のうち、例えば輝度劣化に対しては蛍光体の粒子表面に金属酸化物をコーティングすることが行われている。しかしながら、金属酸化物などの非発光性物質で蛍光体表面をコーティングすることは、必然的に初期輝度を劣化させることになる。このような点からは、緑色蛍光体の初期輝度の低下を抑制しつつ、デバイス点灯時の輝度劣化を抑制することが強く望まれている。

【0009】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体が有する発光色度を維持しつつ、初期輝度の向上やデバイス点灯時の輝度劣化の抑制を実現した緑色蛍光体、およびそのような緑色蛍光体を用いることによって、輝度特性や表示特性などを向上させた発光装置を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記した目的を達成するために種々検討した結果、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ などのマンガン付活アルミン酸塩蛍光体と $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ のようなマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体とを混合して使用することによって、各緑色蛍光体の長所を活かして、目的とする緑色蛍光体の輝度や色度に対する自由度を高めることができることを見出した。

【0011】さらに、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体の作製にゾルゲル法を適用することで、平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満というような微粒子蛍光体を得られ、このような微粒子蛍光体を用いることによって、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体などの表面をコーティングすることが可能であることを見出した。マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体によるコーティングは、例えばマンガン付活アルミン酸塩蛍光体のデバイス点灯時の輝度劣化の抑制に対して有効に作用すると共に、従来の酸化物コーティングのように初期輝度の低下を招くこともない。

【0012】本発明はこのような知見に基づいて成されたものであり、本発明の緑色蛍光体は請求項 1 に記載したように、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体からなる第 1 の緑色蛍光体と、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体からなる第 2 の緑色蛍光体との混合物を具備することを特徴としている。

【0013】上記した本発明の緑色蛍光体において、請求項 2 に記載したように、第 1 の緑色蛍光体と第 2 の緑色蛍光体との混合比率は質量比で $95:5 \sim 5:95$ とすることが好ましい。また、本発明の緑色蛍光体の好ましい形

態としては、請求項 3 に記載したように、第 1 の緑色蛍光体として平均一次粒子径が $2 \sim 4\mu\text{m}$ の範囲の粗粒子蛍光体を用いると共に、第 2 の緑色蛍光体として平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の微粒子蛍光体を用い、かつ第 2 の緑色蛍光体を構成する微粒子蛍光体を第 1 の緑色蛍光体を構成する粗粒子蛍光体の表面に付着させた形態が挙げられる。

【0014】また、本発明における他の緑色蛍光体は、請求項 4 に記載したように、第 1 の緑色蛍光体からなる蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子の表面にコーティングされ、前記蛍光体粒子とは異種の第 2 の緑色蛍光体からなる蛍光体被膜とを具備することを特徴としている。

【0015】上記した本発明の緑色蛍光体において、蛍光体被膜は請求項 5 に記載したように、例えば平均一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体微粒子により構成されるものである。また、母材となる蛍光体粒子は特に限定されるものではないが、蛍光体粒子を構成する第 1 の緑色蛍光体は請求項 6 に記載したように、例えばマンガン付活アルミン酸塩蛍光体からなるものである。

【0016】本発明の緑色蛍光体は、請求項 7 に記載したように、真空紫外線励起用の蛍光体として有効なものである。より具体的には、請求項 8 に記載したように、プラズマディスプレイパネル用の真空紫外線励起蛍光体として、特に有効に用いられるものである。

【0017】本発明の発光装置は、請求項 9 に記載したように、上記した本発明の緑色蛍光体を含む発光層を具備することを特徴としている。本発明の発光装置の具体的な形態としては、例えば請求項 10 に記載したように、緑色蛍光体に加えて、真空紫外線励起の青色蛍光体および赤色蛍光体を含む発光層と、この発光層に真空紫外線を照射する手段とを具備し、プラズマディスプレイパネルの表示部を構成する発光装置が挙げられる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0019】本発明の緑色蛍光体は、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体から第 1 の緑色蛍光体と、マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体からなる第 2 の緑色蛍光体との混合物を具備するものである。

【0020】第 1 の緑色蛍光体を構成するマンガン付活アルミン酸塩蛍光体としては、例えば $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ や $\text{MA}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ （M は Ba および Sr から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示す）などの組成を有するものが用いられる。本発明においては発光輝度などの点から、特に $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 蛍光体を用いることが好ましい。

【0021】Mn の付活量は緑色蛍光体としての良好な発光色度や輝度を得る上で、蛍光体母体（ $\text{MMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ や $\text{MA}_{12}\text{O}_{19}$ ）に対して $10 \sim 15\text{mol}\%$ の範囲とする

ことが好ましい。ただし、上記した組成の蛍光体に限定されるものではなく、M元素の一部を他の元素（例えば希土類元素）で置換したり、また共付活剤を使用した組成などを適用することも可能である。

【0022】第2の緑色蛍光体を構成するマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体は、例えば $Zn_2SiO_4:Mn$ で表される組成を有するものである。Mnの付活量は、緑色蛍光体としての良好な発光色度や高輝度を得る上で、蛍光体母体（ Zn_2SiO_4 ）に対して3~13mol%の範囲とすることが好ましい。また、第2の緑色蛍光体の組成は $Zn_2SiO_4:Mn$ に限定されるものではなく、ZnやSiの一部を他の元素などで置換した組成や共付活剤を使用した組成などを適用することも可能である。

【0023】第1の緑色蛍光体としてのマンガン付活アルミン酸塩蛍光体は、発光色度に優れている反面、初期輝度が劣るという特性を有する。このようなマンガン付活アルミン酸塩蛍光体を、色度は劣るものの初期輝度に優れたマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体（第2の緑色蛍光体）と混合して使用することによって、緑色蛍光体の色度や輝度を使用目的に応じて調整することができる。すなわち、発光色度と初期輝度が共に優れた緑色蛍光体を得ることが可能となる。

【0024】上述した第1の緑色蛍光体と第2の緑色蛍光体との混合比率は、質量比で95:5~5:95の範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは70:30~30:70の範囲である。第2の緑色蛍光体（マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体）の比率が少なすぎると、初期輝度の向上効果を十分に得ることができないおそれがある。一方、第2の緑色蛍光体の比率が多すぎると、第1の緑色蛍光体が相対的に減少することで発光色度の劣化が大きくなる。第1の緑色蛍光体と第2の緑色蛍光体との混合比率は、さらに質量比で55:45~45:55の範囲とすることが望ましい。

【0025】このような本発明の緑色蛍光体は、真空紫外線励起用の蛍光体として好適なものである。具体的には、例えば波長が200nm以下の短波長の紫外線（真空紫外線）で励起して発光させる用途に好適である。波長が200nm以下というような真空紫外線は、Xeガス、Xe-Neガスなどの希ガスをを用いた放電（希ガス放電）により放射されるものであり、実用的には波長147nmの真空紫外線や波長172nmの真空紫外線などが用いられる。

【0026】上述した第1の緑色蛍光体と第2の緑色蛍

$$S = S_0 \left(\rho_0 / \rho \right) \left(t / t_0 \right)^{1/2} \cdot (1 - e_0) / e_0^{3/2} \cdot e^{3/2} / (1 - e) \quad \dots (1)$$

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad \dots (2)$$

（式中、Sは未知試料の比表面積、 ρ は未知試料の比重、eは未知試料の空隙率、tは未知試料の液面降下時間、 S_0 は標準試料の比表面積、 ρ_0 は標準試料の比重、 e_0 は標準試料の空隙率、 t_0 は標準試料の液面降下時間、Dは平均粒子径である）

光体との混合物は、同程度の粒子径を有する粉体同士を混合したものであってもよいが、特に第1の緑色蛍光体に粗粒子蛍光体を用いると共に、第2の緑色蛍光体に微粒子蛍光体を用いることによって、第1の緑色蛍光体（粗粒子蛍光体）の粒子表面に第2の緑色蛍光体（微粒子蛍光体）を付着させて使用することが好ましい。

【0027】このように、第2の緑色蛍光体（マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体）の微粒子を第1の緑色蛍光体（マンガン付活アルミン酸塩蛍光体）の粒子表面に付着させることによって、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体の良好な発光色度を維持したまま初期輝度をより一層効果的に向上させることができる。

【0028】さらに、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体の粒子表面に存在するマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体が熟劣化の抑制材などとして機能することから、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体の輝度劣化（デバイス点灯時）が抑制される。この輝度劣化の抑制作用は緑色蛍光体自体で得ているため、従来の酸化物コーティングのように初期輝度の低下を招くようなこともない。すなわち、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体の初期輝度の低下を抑制しつつ、デバイス点灯時の輝度劣化を抑えることが可能となる。

【0029】上述したように、第2の緑色蛍光体の微粒子を第1の緑色蛍光体の粒子表面に付着させる場合、第2の緑色蛍光体は平均一次粒子径が1 μm 未満の微粒子蛍光体を有することが好ましく、また第1の緑色蛍光体は平均一次粒子径が2~4 μm の範囲の粗粒子蛍光体を有することが好ましい。このような粒子径を有する微粒子蛍光体と粗粒子蛍光体を用いることによって、良好な付着状態（付着による混合状態）を得ることができる。

【0030】なお、本発明における緑色蛍光体の平均一次粒子径は、ブレーン法により測定した値を示すものとする。具体的には、図1に示すような器具を用い、まずセル内に蛍光体を詰めて、ブランジャで一定の圧力で圧縮する。ある一定の空隙と圧縮体が形成されたセルをマノメータに密着させ、アスピレータでマノメータ内の液面をAまで上げる。アスピレータを切り、液面がBからCまで降下する時間を測定し、下記の(1)式に基づいて比表面積Sを算出し、得られた比表面積Sから下記の(2)式に基づいて平均粒子径Dを算出する。

【0031】

第2の緑色蛍光体の微粒子を第1の緑色蛍光体の粒子表面に付着させる場合には、例えば純水中に粗粒子状のマンガン付活アルミン酸塩蛍光体（平均一次粒子径：2~4 μm ）を分散させた後、同様に純水中に分散させた微粒子状のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体（平均一次粒子径：

1 μ m未満)を添加し、例えば1時間程度攪拌する。これらをろ過、乾燥させることによって、粗粒子蛍光体の表面に微粒子蛍光体を付着させた緑色蛍光体が得られる。

【0032】ところで、平均一次粒子径が1 μ m未満の微粒子の集合体からなるマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体は、例えばゾルゲル法を適用することによって再現性よく得ることができる。すなわち、水溶性のマンガン化合物と水溶性の亜鉛化合物を所定の比率で含む水溶液を調製する。具体的には、MnおよびZnの塩化物や硝酸塩などの水中で用意にMnイオンやZnイオンとなる水溶性化合物を、それぞれZn₂SiO₄:Mnの組成式を満たすように所定量秤量し、これらを60~80℃程度に加熱された純水中に投入し、よく攪拌して溶解させる。

【0033】次に、上記した水溶液に例えばNH₄OHやNaOHを添加して、MnイオンおよびZnイオンを含む水溶液のpHを6~9の範囲に調整する。このpH調整によって、Zn(OH)₂やMn(OH)₂などの水酸化物を生成する。次いで、上記した組成式に応じて秤量した珪素のアルコキシド化合物、例えば珪酸エチル(Si(OC₂H₅)₄)を添加し、例えば2~3時間攪拌する。このように、珪酸エチルなどのアルコキシド化合物を添加して十分に攪拌し、珪酸エチルなどを加水分解させることによって、Zn₂SiO₄:Mnになる微粒子前駆体を合成する。

【0034】この後、微粒子前駆体を含む溶液を洗浄、ろ過、乾燥し、この乾燥物を還元性雰囲気中にて例えば800~1100℃×3~6時間の条件で焼成することによって、平均一次粒子径が1 μ m未満のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体(微粒子蛍光体)を再現性よく得ることができる。

【0035】このようにして得られる微粒子状のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体は、上記した付着状態をもたらす混合に好適である。さらに、粗粒子状のマンガン付活アルミン酸塩蛍光体の粒子表面で直接的に上記した合成反応を行わせることによって、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体の粒子表面を微粒子状のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体でコーティングすることができる。

【0036】すなわち、第1の緑色蛍光体からなる蛍光体粒子の表面を、第2の緑色蛍光体からなる蛍光体被膜でコーティングした緑色蛍光体が得られる。この際、第2の緑色蛍光体からなる蛍光体被膜は、微視的に見ると平均一次粒子径が1 μ m未満の微粒子からなるものである。第2の緑色蛍光体を蛍光体被膜として使用する場合、その被膜量は上記した混合比率に準じるものとするが、特に蛍光体被膜量を蛍光体母材に対して1~30質量%の範囲とすることが好ましい。

【0037】マンガン付活珪酸亜鉛蛍光体の被膜(蛍光体被膜)でコーティングした緑色蛍光体は、例えば以下のようにして得ることができる。すなわち、上記した微粒子状のマンガン付活珪酸亜鉛蛍光体の合成反応におい

て、水溶性のマンガン化合物および亜鉛化合物を含む水溶液に、予めマンガン付活アルミン酸塩蛍光体を分散させておき、これに珪酸エチルなどのアルコキシド化合物を添加して十分に攪拌する。このような工程に基づいて、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体の粒子表面で珪酸エチルなどを加水分解させることによって、Zn₂SiO₄:Mn被膜でコーティングしたマンガン付活アルミン酸塩蛍光体が得られる。

【0038】上記した蛍光体被膜(Zn₂SiO₄:Mn被膜)でコーティングする蛍光体、すなわち母材となる蛍光体粒子は、必ずしもマンガン付活アルミン酸塩蛍光体に限られるものではなく、使用用途に応じて適宜に選択して使用することができる。本発明の緑色蛍光体を真空紫外線励起蛍光体として用いる場合、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体は真空紫外線励起による発光色度に優れる反面、初期輝度が劣ると共に輝度劣化が大きいという特性を有することから、上記した蛍光体被膜(Zn₂SiO₄:Mn被膜)でコーティングすることが好ましい。

【0039】このようなマンガン付活アルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体粒子の表面を、蛍光体被膜(Zn₂SiO₄:Mn被膜)でコーティングした緑色蛍光体によれば、マンガン付活アルミン酸塩蛍光体の発光色度に優れるという特性を維持しつつ、初期輝度を高めることができると共に、デバイス点灯時の輝度劣化を抑制することが可能となる。蛍光体被膜は輝度劣化の抑制に対して特に有効に機能するものである。

【0040】本発明の緑色蛍光体は、例えば波長147nmや波長172nmなどの真空紫外線で励起した際の発光特性に優れることから、真空紫外線を蛍光体の励起源とする発光装置、具体的にはプラズマディスプレイパネル(PDP)の表示部や、Xe放電ランプのような希ガス放電ランプの発光源として有用である。本発明の緑色蛍光体は特に発光色度に優れることから、フルカラーPDP用の緑色蛍光体に好適である。

【0041】本発明の緑色蛍光体をフルカラーPDPの表示部に適用する場合、本発明による緑色蛍光体(緑色発光の真空紫外線励起蛍光体)と、公知の青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体とを有する発光層(蛍光体層)を、マトリック状に配列された電極群を有する一対の基板の一方に形成し、これら基板間をXeなどの希ガスを封入した状態で気密封止する。そして、一対の基板の電極間で希ガス放電を生じさせ、この希ガス放電により生じる真空紫外線で蛍光体層を発光させる。これらによって、プラズマディスプレイパネルの表示部が構成される。

【0042】また、本発明の真空紫外線励起蛍光体を希ガス放電ランプに適用する場合には、本発明による緑色蛍光体と公知の青色および赤色蛍光体とを混合し、この混合蛍光体(三波長形白色発光蛍光体など)をガラスバ

ルブの内面に塗布して発光層（蛍光体層）を形成する。このガラスバルブの両端に電極を取付け、さらにバルブ内にXeガスなどの希ガスを充填した状態で封止する。両端の電極間に電圧を印加して希ガス放電を生じさせ、この希ガス放電により生じる真空紫外線で蛍光体層を発光させる。これらによって、希ガス放電ランプが構成される。

【0043】本発明の発光装置は上述したような構成を有するものであり、具体的にはプラズマディスプレイパネルの表示部や希ガス放電ランプとして用いられるものである。本発明の緑色蛍光体は発光色度や初期輝度、さらには輝度の維持率などに優れることから、それを用いたプラズマディスプレイパネルなどの表示特性や輝度特性を高めることができる。

【0044】なお、青色および赤色発光の真空紫外線励起蛍光体には、各種公知のものを使用することができ、特にこれらに限定されるものではないが、例えば青色発光の真空紫外線励起蛍光体としてはBaMgAl10O17:Eu蛍光体などが、また赤色発光の真空紫外線励起蛍光体としては(Y,Gd)BO3:Eu蛍光体や(Y,Gd)2O3:Eu蛍光体などを用いることができる。

【0045】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0046】実施例1、比較例1

まず、蛍光体原料として、Zn(NO3)2とMnCl2とSi(OC2H5)4を準備した。Zn(NO3)2が2mol、MnCl2が0.5molとなるように秤量し、これらを60℃に加熱された300ccの純水(DW)に溶解させた。次に、この水溶液にNH4OHを添加して、水溶液のpHを8に調整した。pH調整後、水溶液を1時間攪拌した。この間、水温は60℃に保持した。次いで、1molのSi(OC2H5)4と同等のエタノールを添加して2~3時間攪拌した。

【0047】攪拌後の水溶液を静置した後に、ろ過、乾燥した。この乾燥物を一旦篩別した後、還元性雰囲気中にて例えば1000℃×3時間の条件で焼成することによって、目的とするZn2SiO4:Mn蛍光体を得た。得られたZn2SiO4:Mn蛍光体の平均一次粒子径を前述したブレーン法により測定したところ、0.47μmという値を示した。

【0048】次に、上記した微粒子状のZn2SiO4:Mn蛍光体（第2の緑色蛍光体）4.5gを15ccの純水中に分散させた。一方、平均一次粒子径が2.5μmのBaMgAl10O17:Mn蛍光体（第1の緑色蛍光体）25.5gを85ccの純水中に分散させた。この粗粒子蛍光体を含む分散液中に、微粒子蛍光体を含む分散液を添加し、1時間攪拌した。攪拌後、ろ過、乾燥することによって、BaMgAl10O17:Mn蛍光体とZn2SiO4:Mn蛍光

体との混合蛍光体を得た。

【0049】このようにして得た混合蛍光体の状態を走査電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、BaMgAl10O17:Mn蛍光体の粒子表面にZn2SiO4:Mn蛍光体微粒子が付着していることが確認された。次に、得られた混合蛍光体に波長147nmの真空紫外線を照射し、その際の発光輝度および発光色度を測定した。発光輝度はBaMgAl10O17:Mn単独の蛍光体（比較例1）の輝度を100としたときの相対輝度として求めた。

【0050】その結果、この実施例1により得たBaMgAl10O17:MnとZn2SiO4:Mnとの混合蛍光体の発光輝度は102%であり、発光色度はCIE色度値の(x,y)の値として(0.16,0.75)であった。このように、実施例1の混合蛍光体は比較例1の蛍光体に比べて輝度が向上していることが分かる。また、実施例1の緑色発光の色度は比較例1と同等である。

【0051】また、上記した実施例1および比較例1の蛍光体を用いてPDPをそれぞれ構成し、各PDPを点灯させた際の発光輝度と発光色度をそれぞれ測定した。その結果、実施例1の蛍光体を用いたPDPの発光輝度は、比較例1の蛍光体を用いたPDPの発光輝度を100としたときに103%であり、発光色度は(x,y)=(0.16,0.75)であった。

【0052】実施例2

平均一次粒子径が2.5μmのBaMgAl10O17:Mn蛍光体21gを70ccの純水中に分散させた。この粗粒子蛍光体を含む分散液中に、実施例1と同様にして作製したZn2SiO4:Mnの微粒子蛍光体9gを30ccの純水中に分散させた分散液を添加し、1時間攪拌した。攪拌後、ろ過、乾燥することによって、BaMgAl10O17:MnとZn2SiO4:Mnとの混合蛍光体を得た。

【0053】このようにして得た混合蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度および発光色度、さらにはこの蛍光体を用いて作製したPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。

【0054】実施例3

平均一次粒子径が2.5μmのBaMgAl10O17:Mn蛍光体15gを50ccの純水中に分散させた。この粗粒子蛍光体を含む分散液中に、実施例1と同様にして作製したZn2SiO4:Mnの微粒子蛍光体15gを50ccの純水中に分散させた分散液を添加し、1時間攪拌した。攪拌後、ろ過、乾燥することによって、BaMgAl10O17:MnとZn2SiO4:Mnとの混合蛍光体を得た。

【0055】このようにして得た混合蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度および発光色度、さらにはこの蛍光体を用いて作製したPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。

【0056】実施例4~8

BaMgAl₁₀O₁₇:Mn蛍光体とZn₂SiO₄:Mn蛍光体との混合比を、それぞれ表1に示す比率とする以外は、実施例1と同様にして、5種類のBaMgAl₁₀O₁₇:MnとZn₂SiO₄:Mnとの混合蛍光体を作製した。得られた各混合蛍光体に真空紫外線を照射した際の発光輝度および発光色度、さらにはこの蛍光体を用いて作製したPDPの発光輝度と発光色度を、実施例1と

同様にして測定した。それらの結果を表1に示す。なお、表1の比較例2は実施例で用いたZn₂SiO₄:Mnの微粒子蛍光体を単独で用いたものであり、その測定結果についても表1に併せて示す。

【0057】

【表1】

	第1の蛍光体：第2の蛍光体（混合比率／質量比）	粉体特性		デバイス特性	
		色度座標(x,y)	輝度(%)	色度座標(x,y)	輝度(%)
実施例1	85:15	0.16,0.75	102	0.16,0.75	103
実施例2	70:30	0.17,0.74	103	0.17,0.74	103
実施例3	50:50	0.18,0.73	110	0.18,0.73	111
実施例4	95:5	0.15,0.75	101	0.15,0.75	101
実施例5	93:7	0.15,0.75	101	0.15,0.75	100
実施例6	90:10	0.15,0.75	101	0.15,0.75	101
実施例7	30:70	0.20,0.73	116	0.20,0.73	115
実施例8	10:90	0.21,0.73	118	0.21,0.73	118
比較例1	第1の蛍光体:100%	0.15,0.75	100	0.15,0.75	100
比較例2	第2の蛍光体:100%	0.22,0.72	120	0.22,0.72	120

表1から明らかなように、本発明の混合蛍光体によれば、BaMgAl₁₀O₁₇:MnとZn₂SiO₄:Mnとの混合比率によって、種々の特性を有する緑色蛍光体を得ることができる。そして、この混合比率を適宜に設定することによって、発光色度および発光輝度が共に優れ、PDPの表示部のような発光装置に好適な真空紫外線励起の緑色蛍光体を得ることができる。

【0058】実施例9

まず、平均一次粒子径が2.5 μ mのBaMgAl₁₀O₁₇:Mn蛍光体100gを300ccの純水（温度60℃）中に分散させ、この分散液に0.05molのZn(NO₃)₂および0.0013molのMnCl₂を添加し溶解した。次いで、NH₄OHを添加して分散液のpHを8に調整した。pH調整後、分散液を1時間攪拌した。

【0059】次に、0.025molのSi(OC₂H₅)₄と同等のエタノールを添加して2～3時間攪拌した。攪拌後の分散液を静置した後に、ろ過、乾燥した。この乾燥物を一旦篩別した後、還元性雰囲気中にて例えば1000℃×3時間の条件で焼成することによって、目的とする混合蛍光体を得た。

【0060】このようにして得た混合蛍光体の状態を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、BaMgAl₁₀O₁₇:Mn蛍光体の粒子表面がZn₂SiO₄:Mn蛍光体被膜によりコーティングされていることが確認された。蛍光体被膜の量は5質量%に相当する。

【0061】次に、得られた蛍光体被膜を有する緑色蛍光体に波長147nmの真空紫外線を照射し、その際の発光輝度および発光色度を測定した。発光輝度は実施例1と同様にして求めた。また、得られた緑色蛍光体でPDPを構成し、PDPを100時間点灯した後の輝度維持率を

求めた。なお、比較例1の蛍光体についても、同様にしてPDPの輝度維持率を求めた。

【0062】その結果、この実施例9による蛍光体被膜を有する緑色蛍光体の発光輝度は100%であったが、PDPの輝度維持率は比較例1の85%に対して88%まで向上していた。実施例9の緑色発光の色度は比較例1と同等である。

【0063】実施例10

まず、平均一次粒子径が2.5 μ mのBaMgAl₁₀O₁₇:Mn蛍光体100gを300ccの純水（温度60℃）中に分散させ、この分散液に0.1molのZn(NO₃)₂および0.0026molのMnCl₂を添加し溶解した。次いで、NH₄OHを添加して分散液のpHを8に調整した。pH調整後、分散液を1時間攪拌した。

【0064】次に、0.05molのSi(OC₂H₅)₄と同等のエタノールを添加して2～3時間攪拌した。攪拌後の分散液を静置した後に、ろ過、乾燥した。この乾燥物を一旦篩別した後、還元性雰囲気中にて例えば1000℃×3時間の条件で焼成することによって、目的とする混合蛍光体を得た。

【0065】このようにして得た混合蛍光体の状態を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、BaMgAl₁₀O₁₇:Mn蛍光体の粒子表面がZn₂SiO₄:Mn蛍光体被膜によりコーティングされていることが確認された。蛍光体被膜の量は10質量%に相当する。次に、この蛍光体被膜を有する緑色蛍光体の発光輝度と発光色度、さらにはこの蛍光体を用いて作製したPDPの輝度維持率を、実施例9と同様にして測定した。それらの結果を表2に示す。

【0066】実施例11

まず、平均一次粒子径が $2.5\mu\text{m}$ の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 蛍光体 100g を 300cc の純水（温度 60°C ）中に分散させ、この分散液に 0.15mol の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ および 0.0039mol の MnCl_2 を添加し溶解した。次いで、 NH_4OH を添加して分散液の pH を8に調整した。 pH 調整後、分散液を1時間攪拌した。

【0067】次に、 0.075mol の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と同等のエタノールを添加して2～3時間攪拌した。攪拌後の分散液を静置した後に、ろ過、乾燥した。この乾燥物を一旦篩別した後、還元性雰囲気中にて例えば $1000^\circ\text{C}\times 3$ 時間の条件で焼成することによって、目的とする混合蛍光体を得た。

【0068】このようにして得た混合蛍光体の状態を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 蛍光体の粒子表面が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体被膜によりコーティングされていることが確認された。蛍光体被膜の量は15質量%に相当する。次に、この蛍光体被膜を有する緑色蛍光体の発光輝度と発光色度、さらにはこの蛍光体を用いて作製したPDPの輝度維持率を、実施例9と同様にして測定した。それらの結果を表2に示す。

【0069】実施例12

まず、平均一次粒子径が $2.5\mu\text{m}$ の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 蛍光体 100g を 300cc の純水（温度 60°C ）中に分散させ、この分散液に 0.05mol の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ および 0.0013mol の MnCl_2 を添加し溶解した。次いで、 NH_4OH を添加して分散液の pH を8に調整した。 pH 調整後、分散液を1時間攪拌した。

【0070】次に、 1mol の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と同等のエタノールを添加して2～3時間攪拌した。攪拌後の分散液を静置した後に、ろ過、乾燥した。この乾燥物を一旦篩別した後、還元性雰囲気中にて例えば $1000^\circ\text{C}\times 3$ 時間の条件で焼成することによって、目的とする混合蛍光体を得た。

【0071】このようにして得た混合蛍光体の状態を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 蛍光体の粒子表面が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体被膜によりコーティングされていることが確認された。蛍光体被膜の量は20質量%に相当する。次に、この蛍光体被膜を有する緑色蛍光体の発光輝度と発光色度、さらにはこの蛍光体を用いて作製したPDPの輝度維持率を、実施例9と同様にして測定した。それらの結果を表2に示す。

【0072】実施例13

まず、平均一次粒子径が $2.5\mu\text{m}$ の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 蛍光体 100g を 300cc の純水（温度 60°C ）中に分散させ、この分散液に 0.05mol の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ および 0.002mol の MnCl_2 を添加し溶解した。次いで、 NH_4OH を添加して分散液の pH を8に調整した。 pH 調整後、分散液を1時間攪拌した。

【0073】次に、 0.025mol の $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と同等のエタノールを添加して2～3時間攪拌した。攪拌後の分散液を静置した後に、ろ過、乾燥した。この乾燥物を一旦篩別した後、還元性雰囲気中にて例えば $1000^\circ\text{C}\times 3$ 時間の条件で焼成することによって、目的とする混合蛍光体を得た。

【0074】このようにして得た混合蛍光体の状態を走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 蛍光体の粒子表面が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体被膜によりコーティングされていることが確認された。蛍光体被膜の量は5質量%に相当する。次に、この蛍光体被膜を有する緑色蛍光体の発光輝度と発光色度、さらにはこの蛍光体を用いて作製したPDPの輝度維持率を、実施例9と同様にして測定した。それらの結果を表2に示す。

【0075】

【表2】

	Zn ₂ SiO ₄ :Mn 被膜 のコーティング量 (質量%)	粉体特性		パネル輝度 維持率 (%)
		色度座標 (x,y)	輝度 (%)	
実施例 9	5	0.15, 0.75	100	88
実施例 10	10	0.16, 0.75	102	88
実施例 11	15	0.17, 0.74	105	92
実施例 12	20	0.20, 0.72	110	93
実施例 13	5	0.16, 0.75	102	89
比較例 1	—	0.14, 0.76	100	85

表2から明らかなように、本発明の蛍光体被膜を有する緑色蛍光体は、真空紫外線で励起した際の輝度が高く、かつデバイス点灯時の輝度維持率にも優れることが分かる。従って、このような緑色蛍光体を用いてPDPの表示部のような発光装置を構成することによって、その発光特性および表示特性を向上させることが可能となる。

【0076】

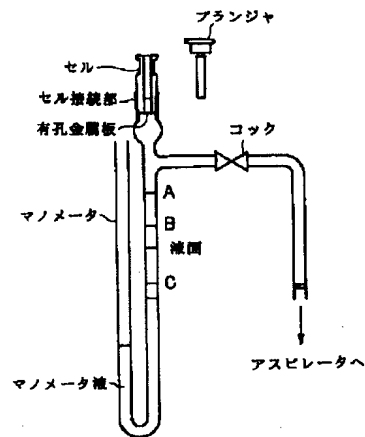
【発明の効果】以上説明したように、本発明の緑色蛍光体によれば、例えばマンガ付活珪酸亜鉛蛍光体が有する発光色度を維持しつつ、初期輝度やデバイス点灯時の輝度維持率を向上させることができる。従って、このような本発明の緑色蛍光体をPDPのような発光装置に用いることによって、発光特性や表示特性に優れた発光装置を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

方法を説明するための図である。

【図1】 ブレーン法による粉体の平均粒子径Dの測定

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA01 CA02 CA05 CA06 XA08
 XA12 XA13 XA14 XA30 XA38
 XA56 YA25
 5C040 GG07 MA02 MA03